

⑫ 公開特許公報(A) 平2-151677

⑬ Int. Cl.⁸C 09 J 4/00
C 08 F 299/00

識別記号

JBT
MRM

庁内整理番号

8620-4J
7445-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 接着剤組成物

⑯ 特 願 昭63-306030

⑰ 出 願 昭63(1988)12月5日

⑱ 発 明 者 服 部 憲 和 神奈川県藤沢市湘南台7-15-3 ドミール21-208
 ⑱ 発 明 者 浦 部 素 直 神奈川県横浜市戸塚区俣野町1403
 ⑱ 発 明 者 楠 本 紘 士 神奈川県鎌倉市梶原2-8-6
 ⑲ 出 願 人 徳山曹達株式会社 山口県徳山市御影町1番1号

明 細 書

1. 発明の名称

接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 平均分子量が1万～500万のアルケニル基含有ポリエーテル；0.1～80重量%

(B) 有機溶剤；20～99.9重量%

及び

(C) 白金化合物触媒；白金に換算して(A)成分と(B)成分の合計量に対して0.1～10000ppmからなることを特徴とする接着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規な接着剤組成物に関するものである。

〔従来技術及び発明が解決する課題〕

自動車、電子産業、あるいは建築、医療などの様々な広い分野において、二つの物体を接着させる場合、接着剤が使用される。近年、

材料

成形等として使用される硬化性組成物も、その硬化体がプラスチックに接着される。こうした硬化性組成物として、ポリエーテルを主体とし、ハイドロシリレーション反応により硬化するものがある。

かかる硬化性組成物としては、例えばアルケニル基含有ポリエーテル、Si-H基を含有するポリオルガノヒドロジエンシロキサン及び白金化合物触媒からなる硬化性組成物等が知られている。ところが、該硬化性組成物は、硬化に際してプラスチックに接着性を有さず該接着も、接着剤を使用しなければならない。これは、プラスチック中にハイドロシリレーション反応に關与するアルケニル基やSi-H基などの官能基がなく、また種類によってはハイドロシリレーション反応を阻害する成分を有しているものもあるからである。

一方、前記硬化性組成物の硬化体とプラスチックの接着は、該硬化性組成物の硬化反応

時に行なわれる場合が多い。従つて、上記接着に用いられる接着剤は、硬化前で流動性のあるペースト状の前記硬化性組成物とプラスチックとの間に介在させ、接着反応が硬化性組成物の硬化と並行して進行するものでなくてはならない。

しかしながら、公知の接着剤は、その大半が本来固体と固体を接着する目的で開発されたものであり、しかもその接着反応も前記硬化性組成物のヒドロシリレーション反応とは無関係に進行するため、上記要求を満足することは出来なかつた。従つて、該接着を強固に行うことは出来ず、例えば、前記硬化性組成物を歯科用印象材として使用した場合においては、該印象材とプラスチック製トレーとの接着が不完全にしか行えず、印象材を歯牙から撤去する際、印象材が該トレーから一部剝離したり、力が片寄つてかかり精度が悪くなるなど大きな問題が生じていた。

(課題を解決するための手段)

ニル基含有ポリエーテルであっても、平均分子量が1万未満の場合は、室温において粘稠な場合が多く、塗布時に薄くて頑強な固体状の塗膜を形成することが出来ず、接着性が得られない。また、該平均分子量が500万を超えるポリエーテルを製造することは、技術上困難である。

本発明に使用する代表的なアルケニル基含有ポリエーテルを示せば、工業的な製造の容易さから、アリルグリシジルエーテル又はアリルグリシジルエーテルとその他の環状エーテルを触媒下で開環重合させたアリルグリシジルエーテルの単独又は共重合体が最も好ましい。上記アリルグリシジルエーテルと共重合させるその他の環状エーテルには、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等が挙げられ、これらの中の1種或いは2種以上を組合せて使用することが出来る。

また、本発明の接着剤組成物において、特

本発明者らは、上記問題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、アルケニル基含有ポリエーテル、有機溶剤及び白金化合物触媒を特定の割合で配合した接着剤組成物により、前記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明は、

- (A) 平均分子量が1万～500万のアルケニル基含有ポリエーテル；0.1～80重量%
- (B) 有機溶剤；20～99.9重量%

及び

- (C) 白金化合物触媒；白金に換算して(A)成分と(B)成分の合計量に対して0.1～10000ppmからなることを特徴とする接着剤組成物である。

本発明において、アルケニル基含有ポリエーテルは、平均分子量が1万～500万、好ましくは10万～100万で分子内の何処かにアルケニル基を有するものであれば特に制限されることなく使用される。即ち、アルケ

に強い接着性が要求される場合、該アルケニル基含有ポリエーテルのアルケニル基濃度は、 0.1×10^{-4} 当量/g以上、好ましくは 0.1×10^{-3} 当量/gであることが好適である。尚、該アルケニル基濃度の上限は、特に限定されるものではないが、前記したアリルグリシジルエーテルの単独開環重合体のアルケニル基濃度が 8.76×10^{-3} 当量/gであり、これを超えるポリエーテルを製造することは極めて困難であると思われる。

本発明において、アルケニル基含有ポリエーテルの、組成物中の配合比は、0.1～80重量%である。該成分の配合比が、0.1重量%より少ない場合は、塗膜が薄すぎて十分な接着力が得られない。また、該成分の配合比が80重量%を超える場合は、接着剤組成物としたときに粘稠になりすぎて、接着対象物への塗布が困難となる。

本発明において有機溶剤は、前記アルケニル基含有ポリエーテルを溶解し、かつ接着す

るプラスチックの表面を溶解もしくは膨潤させる役目を有する。該有機溶剤は、アルケニル基含有ポリエーテル及び白金化合物触媒の組合せに応じて、適宜選択して使用することが出来る。特に好適に使用されるものとしては、炭化水素のハロゲン誘導体、芳香族炭化水素及びエーテル類等が挙げられ、これらの中から選ばれる1種又は2種以上を組合せて用いることが出来る。

上記有機溶剤のうち代表的なものを例示すれば、炭化水素のハロゲン誘導体類としては、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ブromoホルム、ブromoクロロエタン、エチルブromaid、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジブromotetraフルオロエタン等、芳香族炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等、

中の配合比は、白金に換算してアルケニル基含有ポリエーテルと有機溶剤の合計量に対して0.1 重量%～100.0 重量%である。該成分の配合比が、0.1 重量%より少ない場合は、プラスチック中に存在するラジカルや未反応モノマー、アミン類などがハイドロシリレーション反応を阻害し、十分な接着力が得られない。また、該成分の配合比が100.0 重量%を越えても多量に加えた効果は得られない。

なお、本発明の接着剤組成物には、その物性、操作性を向上する目的で公知の添加剤を加えることが出来る。かかる添加剤を例示すれば、染料、顔料、香料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、無機質充填剤等が挙げられる。また、添加剤の添加量は、組成物の接着性を著しく低下させない範囲内であれば特に限定されるものではない。

本発明の接着剤組成物は、ポリエーテルを主体としハイドロシリレーション反応により硬化する硬化性組成物の硬化体をプラスチ

エーテル類としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。

本発明において、有機溶剤の組成物中の配合比は、20～99.9 重量%である。該成分の配合比が20 重量%より少ない場合は、接着剤組成物とした時に粘糊になりすぎて接着対象物への塗布が困難となる。また、該成分の配合比が、99.9 重量%を越える場合は、塗膜が薄すぎて十分な接着力が得られない。

また、本発明において、白金化合物触媒は、ハイドロシリレーション反応に用いられる白金系触媒として広く公知な化合物であり、これの中から何ら制限されることなく適宜選択して使用できる。好適に使用される代表的なものを例示すれば、塩化白金酸、塩化白金酸とビニル基含有ポリシロキサンとの反応から得られる錯体、白金とオレフィンの錯体、白金—リン錯体等が挙げられる。

本発明において、白金化合物触媒の組成物

ックに強固に接着することが出来る。上記硬化性組成物のうち好適に使用されるものを示せば、アルケニル基を含有するポリエーテルと、Si—H基を含有するポリエーテルとから成り、両者が白金化合物触媒の作用によって付加重合し、硬化体を形成するものがある。かかる硬化性組成物の代表的なものとしては、

- (A) アルケニル基を末端に有する直鎖または分岐状のポリエーテル
- (B) Si—H基を1個以上有するポリオルガノシロキサン残基を末端に有し、かつSi—H基を分子中に2個以上有する直鎖または分岐状のポリエーテル

及び

- (C) 白金、塩化白金酸及び白金錯体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の触媒よりなる組成物であつて、上記(B)のポリエーテル中のSi—H基の量が該組成物中のアルケニル基の総量に対して0.5～10モル倍となる割合であり、かつ(C)の触媒中の白金原子

が(A)のポリエーテルと(B)のポリエーテルとの合計量に対して0.1 重量%～5 重量%となる割合である硬化性組成物である。

また、上記プラスチックは、有機溶剤に侵されるものであれば何ら制限されることなく接着に供することが出来るが、好適に使用されるものを示せば、アクリル樹脂、メタクリル樹脂及びポリエステル樹脂等が挙げられる。

そして、本発明の接着剤組成物は、該プラスチックの表面に塗布した後、組成物中の有機溶剤を揮散させて塗膜を形成し、次いでその上に硬化反応が始まった直後の前記硬化性組成物を盛りつけ硬化させる簡便な操作により、両者の接着を強固に達成する。

(作用)

本発明の接着剤組成物を、プラスチックに塗布した時、該組成物中の有機溶剤がプラスチックの表面を侵す。そして、有機溶剤が揮散した後は、プラスチックとアルケニル基含有ポリエーテル及び白金化合物触媒の混合

触媒が残るからである。

(効果)

本発明の接着剤組成物を用いて接着した、前記硬化性組成物の硬化体とプラスチックは、剥がそうとした際に該硬化体の凝集破壊が起こる程に強固に接着している。従って、本発明の接着剤組成物は、該硬化体組成物を印象材として用いる場合等、広い範囲の分野において利用が可能である。特に、歯科用において、前記硬化組成物からなる印象材とプラスチック製トレーとの接着に用いれば、印象材を歯牙から撤去する際に、印象材が該トレーから一部剥離したり、力が片寄ってかかるなどの失敗が起こらず精度の高い印象を採取することが可能となる。

(実施例)

本発明を更に具体的に説明するため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

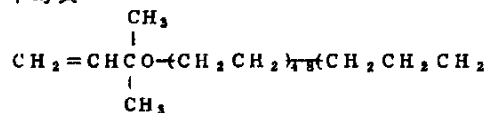
尚、実施例及び比較例の中で示される接着

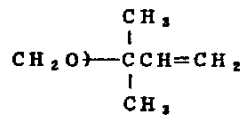
層が、塗膜として表面に形成される。プラスチックとアルケニル基含有ポリエーテルは、分子と分子の絡み合いによって結合しているため、この塗膜はプラスチック表面から剥がれ落ちることはない。この塗膜に、ヒドロシリレーション反応による硬化が始まった直後の前記硬化性組成物が接触すれば、硬化性組成物中のSi-H基が硬化の進行に並行して塗膜のアルケニル基含有ポリエーテルのアルケニル基と結合し、結果として、硬化性組成物の硬化体とプラスチックは接着する。また、プラスチック中にラジカル、未反応モノマー及びアミンのようなヒドロシリレーション反応を阻害する成分が存在する場合においても、接着剤組成物中に配合された白金化合物触媒の作用によって硬化反応は阻害を受けない。即ち、前記塗膜内は白金化合物触媒の濃度が大過剰となつているため、たとえ反応阻害成分によって一部の触媒が失活したとしても、硬化反応を完結するには十分な量の

強度(kg)の値は、次の方法で測定したものである。即ち、まず19 mm×50 mm×5 mmのプラスチック板の中央部19 mm×19 mmの範囲に接着剤組成物を塗布する10分後に形成された塗膜の上に、硬化が始まった直後の硬化性組成物を盛りつけ、更にこれを、上記と同様の処理で塗膜を形成したプラスチック板ではさんで、厚さ0.5 mmの硬化性組成物を中間層とする試験片を作製する。硬化性組成物が硬化してから約10分後に、引張り試験機(23℃、引張り速度10 mm/mm)を用いて2枚のプラスチック板を、該プラスチック板の50 mmの辺にそつた逆方向に引っ張り、^{プラスチック板}帯と印象材の結合が破壊した時点の引っ張り強度を記録する。この値を接着強度とする。

尚、上記測定に用いた硬化性組成物は、次の組成のものである。

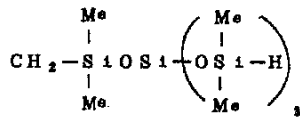
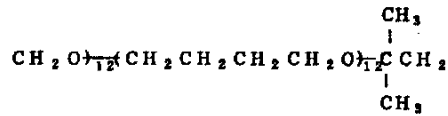
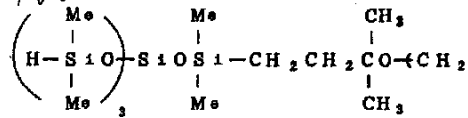
○平均式





で示されるアルケニル基含有ポリエーテル

92.44 重量部
平均式



で示される Si-H 基含有ポリエーテル 7.5 重量部

○塩化白金酸と 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンとの反応から得られる錯体

(白金含有量 33 重量%) 0.06 重量部

AGE・・・アリルグリシジルエーテル, E
O・・・エチレンオキサイド, PO・・・ブ
ロビレンオキサイド, ECH・・・エピクロ
ルヒドリン, THF・・・テトラヒドロフラ
ン,

○石英粉末

100 重量部

また、上記測定に際し、プラスチック板は、
アクリル樹脂（商品名 オスロン 100、而
至齒科工業物製）とポリエステル樹脂（商品
名 ヒートフォーム、松風物製）の 2 種類を
用意し、それぞれの種類について試験した。

実施例 1～8, 比較例 1

表 1 中に示された構造、アルケニル基濃度
及び平均分子量を有するアルケニル基含有ポ
リエーテル 1 重量%, ジクロロメタン 98.97
重量%, 塩化白金酸と (1, 3-ジビニル-
1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン)
との反応から得られる (白金含有量 33 重量
%) 0.03 重量% (白金に換算してアルケニ
ル基含有ポリエーテルと有機溶剤の合計量に
対して 100 ppm) を混合して製造した接着剤
組成物の接着強度を測定した。その結果を第
1 表に示す。

但し、表中で使用される略称の定義は次の
通りである。

第 1 表

	ポアルケニル基含有ポリエーテル		被 着 体		ア ク リ ル 樹 脂		ポ リ エ ス テ ル 樹 脂	
	構 造	アルケニル基濃度 (当量/g)	平均分子量 (万)	接着強度 (kg)	破壊面 性 状	接着強度 (kg)	破壊面 性 状	
実施例 1	AGE単独重合体	8.76×10^{-3}	10	20.7	縦集破壊	20.5	縦集破壊	
実施例 2	AGE+EO (25重量% : 75重量%) 共重合体	2.23×10^{-3}	500	20.5	"	20.7	"	
実施例 3	AGE+PO (0.1重量% : 99.9重量%) "	0.1×10^{-4}	5	20.8	"	20.6	"	
実施例 4	AGE+ECH (1重量% : 99重量%) "	0.9×10^{-4}	80	20.8	"	20.8	"	
実施例 5	AGE+THF (4重量% : 96重量%) "	0.36×10^{-3}	1	20.6	"	20.7	"	
実施例 6	AGE+EO+ECH (6重量% : 47重量% : 47重量%)	0.52×10^{-3}	200	20.9	"	20.7	"	
実施例 7	AGE+PO+ECH (5重量% : 47.5重量% : 47.5重量%)	0.44×10^{-3}	30	20.8	"	20.6	"	
実施例 8	AGE+PO (0.06重量% : 99.94重量%) "	0.5×10^{-5}	30	10.2	一部縦集破壊	9.0	一部縦集破壊	
比較例 1	AGE+PO (5重量% : 95重量%) "	0.44×10^{-3}	0.6	2.7	界面剥離	3.3	界面剥離	

実施例 9 ~ 27, 比較例 2 ~ 3

実施例 4 と同じアルケニル基含有ポリエーテル (99.97 - [有機溶剤の重量%]) 重量%、第 2 表中に示された種類及び重量%の有機溶剤、実施例 1 ~ 8 と同じ白金化合物錯体 0.03 重量%を混合して製造した接着剤組成物の接着強度を測定した。その結果を第 2 表に示す。

表 2

	被着体		アクリル樹脂		ポリエステル樹脂	
	有機溶剤	重量%	接着強度 (kg)	接着性 状態	接着強度 (kg)	接着性 状態
実施例 9	クロロホルム	80	20.3	優	20.4	優
実施例 10	1,2-ジクロロエタン	20	20.7	優	20.7	優
実施例 11	1,1,1-トリクロロエタン	30	20.8	優	20.7	優
実施例 12	トリクロロエチレン	40	20.6	優	20.6	優
実施例 13	1,1,2,2-テトラクロロエタン	90	20.6	優	20.5	優
実施例 14	テトラクロロエチレン	98	20.7	優	20.8	優
実施例 15	ブロモホルム	80	20.9	優	20.3	優
実施例 16	ブロモクロロエタン	80	20.5	優	20.3	優
実施例 17	エチルブロマイド	80	20.3	優	20.4	優
実施例 18	テトラクロロジフルオロエタン	20	20.7	優	20.9	優
実施例 19	トリクロロトリフルオロエタン	20	20.8	優	20.8	優
実施例 20	ジフルオロテトラフルオロエタン	50	20.8	優	20.7	優
実施例 21	ベンゼン	99	20.8	優	20.7	優
実施例 22	トルエン	99	20.4	優	20.1	優
実施例 23	キシレン	99.9	19.2	優	18.7	優
実施例 24	ジエチルエーテル	90	20.7	優	20.5	優
実施例 25	テトラヒドロフラン	90	20.8	優	20.8	優
実施例 26	ジオキサン	99	20.8	優	20.7	優
実施例 27	ジクロロメタン+トルエン (1:1)	99	20.9	優	20.6	優
比較例 2	ジクロロメタン	15	10.5	劣	11.2	劣
比較例 3	ジクロロメタン	99.95	11.1	劣	13.3	劣

(20)

実施例 28～31，比較例 4

実施例 3と同じアルケニル基含有ポリエーテル 1 重量%，ベンゼン（99—（白金化合物触媒の重量%））重量%，第 3 表中に示された種類及び重量%の白金化合物触媒を混合して製造した接着剤組成物の接着強度を測定した。その結果を第 3 表に合わせて示す。

第 3 表

	被着体			アクリル樹脂		ポリエステル樹脂	
	白金化合物触媒	重量%	白金量 (ppm)	接着強度 (kg)	破壊面性状	接着強度 (kg)	破壊面性状
実施例 28	塩化白金酸	0.27	1000	20.2	膜集破壊	20.4	膜集破壊
実施例 29	ナトラキス (トリフェニルホスファイト) 白金	0.3	500	20.4	"	20.3	"
実施例 30	白金とエチレンとの錯体	8×10^{-3}	50	20.6	"	20.7	"
実施例 31	実施例 1 と同じ	2×10^{-6}	0.1	18.8	"	18.2	"
比較例 4	"	3×10^{-7}	0.01	3.8	界面剥離	3.2	界面剥離

比較例 5

接着剤組成物を塗布せずに、同様の接着強度測定を行なった結果、プラスチック板がアクリル樹脂の時 2.7 kg、ポリエステル樹脂の時 3.8 kg であった。破壊面の性状はどちらも界面剥離であった。

特許出願人

徳山曹達株式会社

手 続 補 正 書

平成 1 年 6 月 2 日



特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

特願昭 63-306030 号

2. 発明の名称

接着剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 山口県徳山市御影町 1 番 1 号

名 称 (318) 徳山曹達株式会社

代表者 尾 上 康 治

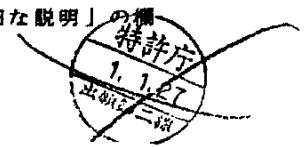
4. 補正命令の日付 自 発

5. 補正により増加する発明の数 な し

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容



- (1) 明細書第2頁10行目、「知られている。

ところが」を次の様に訂正する。

『知られている(特公昭61-55538号公報)。また、更にその硬化体の物性改良を目指して、アルケニル基含有ポリエーテル、81-H基を含有するポリエーテル及び白金化合物触媒からなる硬化性組成物が開発されている。

ところが』

- (2) 同第2頁12行目、「有さず該接着も、接着剤」を『有さず、該接着も接着剤』に訂正する。

- (3) 同第2頁最終行目、「該」を『ポリエーテルを主体とし、ハイドロシリレーション反応により硬化する』に訂正する。

- (4) 同第5頁12行目、「触媒下」を『触媒存在下』に訂正する。

- (5) 同第5頁13行目、「単独又は」を『単独重合体又は』に訂正する。

- (6) 同第6頁4行目、「
- $\frac{\text{当量}}{\text{当量}} \times \frac{g}{g}$
- 」を『
- $\frac{\text{当量}}{\text{当量}}$
- 』

g以上』に訂正する。

- (7) 同第8頁7行目、「粘糊」を『粘稠』に訂正する。

- (8) 同第9頁下から2行目、「ハイドロシリレーション」を『ハイドロシリレーション』に訂正する。

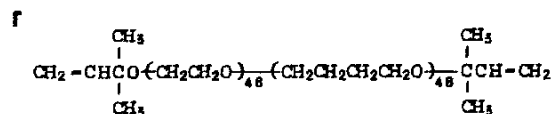
- (9) 同第10頁下から3行目、「裏」を『量』に訂正する。

- (10) 同第13頁7行目、「硬化体組成物」を『硬化性組成物』に訂正する。

- (11) 同第13頁10行目、「硬化組成物」を『硬化性組成物』に訂正する。

- (12) 同第14頁最終行～第15頁1行目、

「 $\text{CH}_2=\text{CH} \cdots \cdots \text{CH}=\text{CH}_2$ 」を次の様に訂正する。



- (13) 同第15頁2行目、「アルケニル基」を『アルケニル基』に訂正する。

- (14) 同第16頁8行目、「表1」を『第1表』に訂正する。

- (15) 同第18頁第1表最上段、「ポアルケニル基含有ポリエーテル」を『アルケニル基含有ポリエーテル』に訂正する。

- (16) 同第21頁最終行目、「合わせて」を削除する。

以 上